

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136120

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NTF	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-289103	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成4年(1992)10月27日	(72)発明者	西川 通則 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	宮本 剛 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	河村 繁夫 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可溶性ポリイミドの製造方法

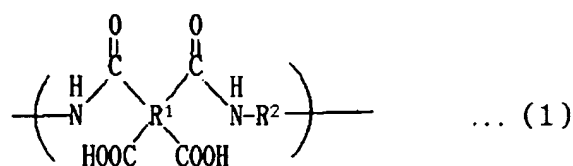
(57)【要約】

【構成】 脂環族および/または脂肪族テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミク酸のイミド化反応時の塩基性触媒として、脂肪族および/または脂環族3級アミンを用いてイミド化反応させることを特徴とする可溶性ポリイミドの製造方法。

【効果】 イミド化時の触媒量が低減でき、イミド化時のイミド化温度を100℃以下に降下でき、従来にない高い透明性を有する可溶性ポリイミドが得られる。

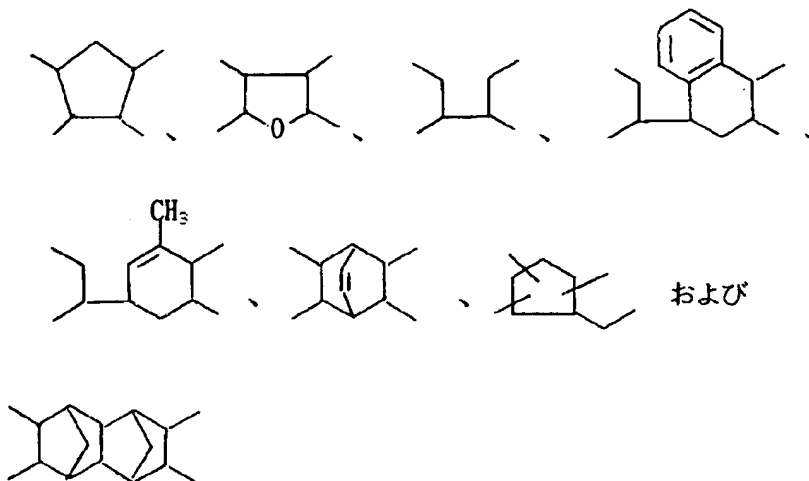
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)



ここで、 R^1 は下記式

【化2】



よりなる群から選ばれる4価の有機基であり、そして R^2 は2価の有機基である、で表わされる繰返し単位を有するポリアミック酸を、該繰返し単位1モル当り0.01~0.75モルの脂肪族および/または脂環族3級アミンの存在下に、イミド化せしめることを特徴とする可溶性ポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は可溶性ポリイミドの製造方法に関する。さらに詳しくは、イミド化時の触媒量が低減でき、イミド化時のイミド化温度を100℃以下に降下でき、従来にない高い透明性を有する可溶性ポリイミドを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子部品、例えばIC、トランジスター、磁気ヘッドなどの層間絶縁膜、太陽電池の絶縁膜、ならびに各種素子の保護膜、α線遮断膜および液晶配向膜としてポリイミドが用いられており、中でも可溶性ポリイミドは、溶液とした場合に優れた保存安定性を有している。また、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を250~350℃で熱イミド化して得られるポリイミドに比べ、高温熱処理が不必要であるメリットを有している。

【0003】前記の可溶性ポリイミドは一般には、ポリアミック酸溶液に塩基性触媒としての芳香族塩基であるピリジンと脱水剤としての無水酢酸を加え、100~1

50℃の温度でイミド化反応を行うことにより製造される。この際の可溶性ポリイミドとしては、全芳香族ポリイミドよりも、溶媒に対する溶解性の観点から、脂環族および/または脂肪族テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られる可溶性ポリイミドが好ましい。しかしながら、得られる可溶性ポリイミド溶液は、黄色を有しており、ポリイミドフィルムとした時、透過率の低下を引き起こすという問題を有していた。また、微量に残留するイミド化触媒および着色に寄与すると考えられるイミド化時の副生成物が各種素子の特性に影響を及ぼす可能性を有していた。さらに、100℃以下の温度でピリジンを用いてイミド化を行い、可溶性ポリイミド溶液の着色を抑えるという試みもあるが、得られるポリマーのイミド化率が70%に満たないという問題点を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、可溶性ポリイミドの工業的に有利な製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、前記従来の問題点を解決し、イミド化時の触媒が低減でき、イミド化時のイミド化温度を100℃以下に降下でき、従来にない高い透明性を有する可溶性ポリイミドを製造する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなろう。

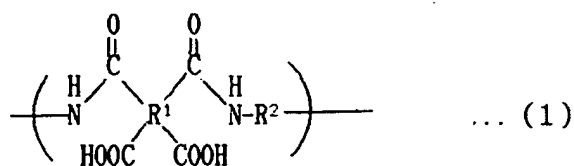
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明

の上記目的および利点は、下記式(1)

【化3】

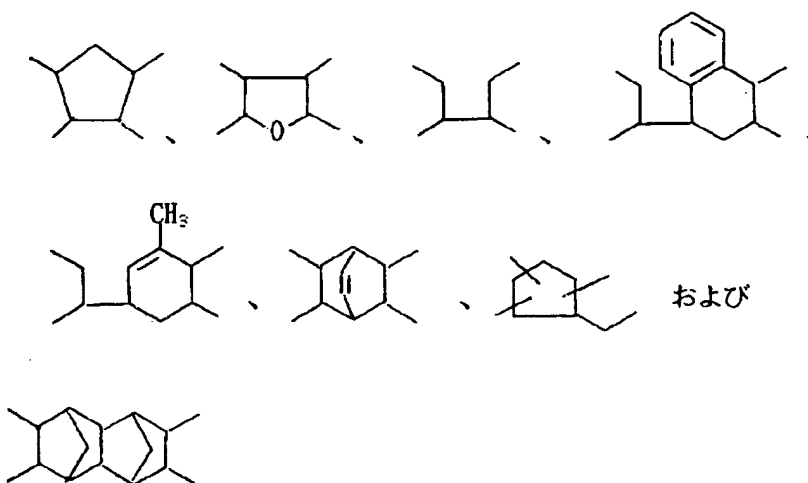
【0006】



【0007】ここで、 R^1 は下記式

【化4】

【0008】



【0009】よりなる群から選ばれる4価の有機基であり、そして R^2 は2価の有機基である、

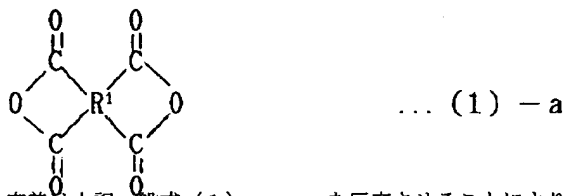
【0010】で表わされる繰返し単位を有するポリアミック酸を、該繰返し単位1モル当り0.01~0.75モルの脂肪族および/または脂環族3級アミンの存在下に、イミド化せしめることを特徴とする可溶性ポリイミドの製造方法によって達成される。

【0011】本発明方法によれば、イミド化時のイミド化温度を100℃以下に降下でき、従来にない高い透明性を有する可溶性ポリイミドが得られる。

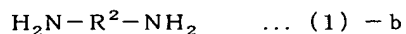
【0012】上記一般式(1)で表わされる構造単位は、下記式(1)-a

【0013】

【化5】



【0014】(ここで、 R^1 の定義は上記一般式(1)に同じである)で表わされるテトラカルボン酸二無水物と下記式(1)-b



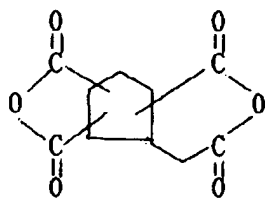
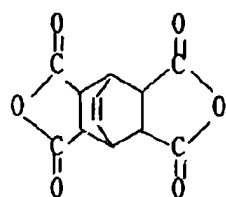
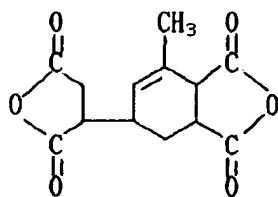
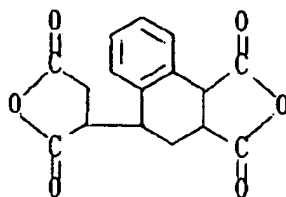
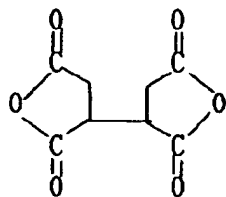
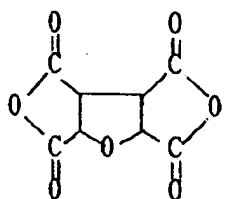
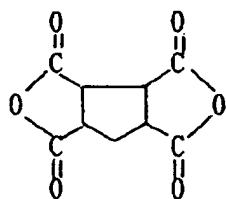
(ここで、 R^2 の定義は上記一般式(1)に同じである)で表わされるジアミン化合物を出発原料とし、両者

を反応させることにより製造することができる。

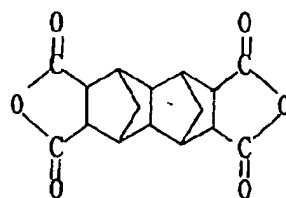
【0015】上記式(1)-aで表わされるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば下記式

【0016】

【化6】



および



【0017】で表わされる化合物を好ましいものとして挙げることができる。これらの中でも、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物がさらに好ましい。かかるテトラカルボン酸二無水物は単独であるいは2種以上一緒に用いることができる。

【0018】また、上記式(1)-bのジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、

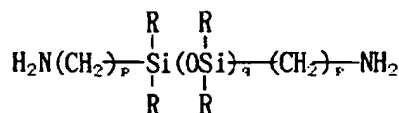
1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-(p-フェニレンジイソピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソピリデン)ビスアニリンなどの芳香族ジアミン；

【0019】ジアミノテトラフェニルチオフェンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホレンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミ

ン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族または脂環族ジアミン;

【0020】

【化7】



【0021】(式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基またはフェニル基などのアリール基のような炭素数1~12の炭化水素基を示し、pは1~3、qは1~20のそれぞれ整数を示す)などで表わされるジアミノオルガノシロキサンが挙げられる。これらのうち、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。また、これらジアミンは市販品をそのまま使用しても、再還元して使用してもよい。

【0022】反応に用いられる上記有機溶媒としては、反応で生成するポリアミック酸を溶解しうるものであれば特に制限はないが、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミドなどの非プロトン系極性溶媒; m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量は、通常、テトラカルボン酸二無水物および全ジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して0.1~30重量%になるようにするのが好ましい。また、この際の反応温度は、通常0~150℃、好ましくは0~100℃の反応温度で行われる。

【0023】テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合は、ジアミン化合物中のアミノ基1当量に対してテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基を0.2~2当量とするのが好ましく、より好ましくは0.3~1.2当量である。

【0024】本発明に用いられる可溶性ポリイミドは、上記したポリアミック酸を、塩基性触媒としての脂肪族および/または脂環族3級アミンの存在下でイミド化することにより得られる。この際の脂肪族および/または脂環族3級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-t

ブチルアミン、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-メチルアジリジン、N-エチルアジリジン、N-メチルアゼチジン、N-エチルアゼチジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、1-アセチルピペジジン、1-メチル-4-メチルピペラジン、1-メチルホモピペリジン、クヌクリジン、1-アザ-1-シクロペンテン、1-アザニアプロペラン、1-ベンジル-3-ピロリン、ビス(ペンタメチレン)ウレア、ビス(ピロリジノ)メトキシホスフィン、3-(ジメチルアミノ)-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、4-[2-(ジメチルアミノエチル)]モルホリン、ジピペリジノメタン、4,4'-トリメチルビス(ジピペラジン)、1-トリメチルシリルピロリジン、N-メチルペルヒドロインドール、N-エチルペルヒドロインドール、4-ピペリジノ-4-メチルピペリジン、1,4-ジメチル-2,5-ピペラジンジオン、1,3,5-トリメチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、1,3,5-トリエチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、1,3,5-トリメチルシアヌリックス酸、1,3,5-トリエチルシアヌリックス酸、8-メチル-8-アザビシクロ-[3,2,1]-オクタン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザビシクロ-[8,8,8]-ヘキサコサン、4,7,13,16,21-ペンタオキサ-1,10-ジアザビシクロ-[8,8,5]-トリコサン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ-[2,2,2]-オクタン、3-メチル-3-アザビシクロ-[3,2,2]-ノナンなどを挙げるができる。これらのうち、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジンが好ましい。

【0025】塩基性触媒の使用量は、ポリアミック酸の繰返し単位1モルに対して0.01~0.75モルとするのが必要である。この際、塩基性触媒の使用量が少なすぎるとイミド化の進行が遅れ、また、塩基性触媒量が多すぎると得られるポリイミドの透明性が低下する。

【0026】イミド化反応は脱水剤の存在下で実施するのが好ましい。脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を有利に用いることができる。また、脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰返し単位1モルに対して1.6~20モルとするのが好ましい。この際のイミド化反応の温度は、好ましくは100℃以下、より好ましくは20℃~100℃である。このようにして得られる可溶性ポリイミドの固有粘度 $[\eta]_{inh} = (\ln \eta_{rel})/C$ 、 $C = 0.5 \text{ g/dl}$ 、30℃、N-メチル-2-ピロリドン中、以下同条件にて固有粘度を測定]は、通常、0.05~10 dl/g、好ましくは0.05~5 dl/g

である。

【0027】なお、前記イミド化反応の有機溶媒には、貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類を生成する重合体が析出しない程度に併用することができる。かかる貧溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、ブチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、ポリイミドフィルムの透過率は、キャスト法により作製した50 μ mのフィルムについて、紫外可視分光計(400nm)で測定した。

【0029】合成例1

1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フランイル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン60.0gおよびp-フェニレンジアミン21.6gを γ -ブチロラクトン98.8gに溶解させ、室温で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、固有粘度1.44dl/gのポリアミック酸Ia60.2gを得た。

【0030】実施例1

合成例1で得られたポリアミック酸Ia30.0g(0.074mol)を57.0gの γ -ブチロラクトンに溶解し、3.7g(0.037mol)のトリエチルアミンと22.4g(0.22mol)の無水酢酸を添加し、60℃で3時間イミド化反応をさせた。次いで、反応生成液を合成例1と同様に沈澱させ、固有粘度1.35dl/gのポリイミドIia24.0gを得た。

【0031】実施例2

合成例1において、ジアミンを4,4'-ジアミノジフェニルメタン39.6gとした以外は、合成例1と同様にポリアミック酸Ibを得、さらにこのポリアミッ

ク酸Ibを用いて実施例1と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度1.26dl/gのポリイミドIib22.2gを得た。

【0032】実施例3

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物を1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物42.0gとした以外は合成例1と同様にしてポリアミック酸Icを得、さらにこのポリアミック酸Icを用いて実施例1と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度1.06dl/gのポリイミドIic22.2gを得た。

【0033】実施例4

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物を2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物42.4gとした以外は合成例1と同様にしてポリアミック酸Idを得、さらにこのポリアミック酸Idを用いて実施例1と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度1.28dl/gのポリイミドIid23.4gを得た。

【0034】実施例5

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物を1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物39.6gとした以外は合成例1と同様にしてポリアミック酸Ieを得、さらにこのポリアミック酸Ieを用いて実施例1と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度1.16dl/gのポリイミドIie20.2gを得た。

【0035】実施例6

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物を5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物52.8gとした以外は合成例1と同様にしてポリアミック酸Ifを得、さらにこのポリアミック酸Ifを用いて実施例1と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度1.36dl/gのポリイミドIif25.2gを得た。

【0036】実施例7

合成例1において、テトラカルボン酸二無水物をビスクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物49.6gとした以外は合成例1と同様にしてポリアミック酸Igを得、さらにこのポリアミック酸Igを用いて実施例1と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度1.38dl/gのポリイミDIG25.2gを得た。

【0037】実施例8

実施例1において、トリエチルアミンの代わりにN-メチルピロリジン3.1g(0.037mol)を用いた以外は合成例2と同様にして、固有粘度1.36dl/gのポリイミDIih24.0gを得た。

【0038】実施例9

実施例1において、テトラカルボン酸二無水物を2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物44.8gとした以外は合成例1と同様にしてポリアミック酸

IIを用いて実施例1と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度1.29dl/gのポリイミドIIi24.9gを得た。

【0039】比較例1

実施例1において、トリエチルアミンの代わりにピリジン29.2g(0.37モル)を用い、イミド化温度を120℃とした以外は実施例1と同様にして、固有粘度1.25dl/gのポリイミドIIj24.0gを得た。

【0040】比較例2

実施例1において、トリエチルアミンの代わりにピリジン29.2g(0.37モル)を用い、イミド化温度を90℃とした以外は実施例1と同様にして、固有粘度1.46dl/gのポリイミドIIk21.5gを得た。

【0041】比較例3

実施例1において、トリエチルアミン7.5g(0.074モル)を用いた以外は実施例1と同様にして、固有粘度1.40dl/gのポリイミドIIl21.5gを得

た。

【0042】ポリイミドの評価1

実施例1で得られたポリイミドIIaを重ジメチルスルホキシドに溶解させ、¹H-NMRを用いてイミド化率を測定したところ、イミド化率は100%であった。また、実施例1で得られた重合体IIaをγ-ブチロラク톤に溶解させて、固形分濃度10重量%の溶液とし、この溶液をガラス基板上にドクターナイフを用いて流延し、180℃で1時間焼成し、50μmのポリイミドフィルムを得た。ポリイミドフィルムの透過率は92%であり、高い透明性を有していた。

【0043】さらに、実施例2～8で得られたポリイミドIIb、IIc、II d、II e、II f、II g、II h、II iを用いて、ポリイミドIIaと同様にイミド化率および透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

表1

評価No.	ポリイミド	イミド化率 (%)	透過率 (%)
2	II b	100	93
3	II c	100	92
4	II d	100	90
5	II e	100	91
6	II f	100	90
7	II g	100	92
8	II h	100	91
9	II i	100	94

【0045】ポリイミドの評価2

比較例1、2、3で得られたポリイミドIIj、II k、II lを用いた以外はポリイミドの評価1と同様にしてイミド化率を測定したところ、イミド化率はそれぞれ100%、65%、100%であり、ポリイミドII kでは十分なイミド化率が得られなかった。また、ポリイミドの評価1と同様にして透過率を測定したところ、透過率はそれぞれ75%、80%、70%と透明性に劣るものであった。

【0046】

【発明の効果】本発明の可溶性ポリイミドの製造方法によれば、前記従来の問題点を解決し、イミド化時の触媒

量が低減でき、イミド化時のイミド化温度を100℃以下に降下でき、従来にない高い透明性を有する可溶性ポリイミドが得られる。従って、本発明の可溶性ポリイミド溶液は、透明性、電気的性質に優れ、電子産業部門において、例えばIC、トランジスター、磁気ヘッドなどの層間絶縁膜、太陽電池の絶縁膜、並びに各種素子の保護膜、α線遮断膜および液晶配向膜に好適に用いることができ、例えばポリエステル、ポリエーテルスルホンなどの有機高分子材料、ガラス、シリコンウェハー、ITO透明電極のコーティング用素材として、特に優れた性能を発揮するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 津田 祐輔
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 別所 信夫
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内